THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDING

Patent number:

JP2002097375

Publication date:

2002-04-02

Inventor:

OKITA SHIGERU; SUZUKI ATSUSHI

Applicant:

TORAY INDUSTRIES

Classification:

- International: B29C45/00; C08J5/00; C08K7/06; C08L101/00;

H01M8/02; B29C45/00; C08J5/00; C08K7/00; C08L101/00; H01M8/02; (IPC1-7): C08L101/00; B29C45/00; C08J5/00; C08K7/06; H01M8/02;

B29K83/00; B29K105/12; B29L31/00

- european:

Application number: JP20000289624 20000922 Priority number(s): JP20000289624 20000922

Report a data error here

Abstract of JP2002097375

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent electroconductivity, gas barrier properties, strength, corrosion resistance and moldability, suitable for a separator for a fuel cell. SOLUTION: This thermoplastic resin composition is obtained by compounding a thermoplastic resin with a carbon fiber and a carbon nanotube.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公爾番号 特開2002-97375 (P2002-97375A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

				· · · · · · · · · · · · · · · · · ·		(30) 2	. bu H	TW1474	7 2 11 (2002.	4. 6)
(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ					テーマコート*(参考	号)
C08L	101/00			C 0 8	BL 1	101/00			4F071	1
B 2 9 C	45/00			B 2 9	9 C	45/00			4F206	5
C081	5/00	CER		C 0 8	3 J	5/00		CER	4J002	2
		CEZ	-					CEZ	5H026	3
C08K	7/06	-		C 0 8	ВK	7/06				
		<u>.</u>	審查請求	未請求	献求	項の数10	OL	(全 11 頁)	最終質に	2続く
(21)出願番号		特願2000-289624(P2000-2	89624)	(71)	出願人	000003	159			
						東レ株	式会社			
(22) 出顧日		平成12年9月22日(2000.9.2	2)	東京都中央区日本橋室町2丁目2番14					号	
		· -		(72) §	発明者	神田	茂			
		•				東京都	中央区	日本橋室町	2丁目2番1	号
						東レ株	式会社	内		
				(72) §	発明者	鈴木	簏			
						愛知県	名古屋	市港区大江	丁9番地の1	東
						レ株式	会社名	古屋事業場内	ቫ	
	-			İ						
•										
									最終頁に	****

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57)【要約】

【課題】 導電性、ガスパリア性、強度、耐腐食性、成 形性に優れ、燃料電池セパレーターに適した熱可塑性樹 脂組成物を提供する。

【解決手段】 炭素繊維、カーボンナノチューブを熱可 塑性樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維及びカーボンナノチューブを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 炭素繊維の配合量が10~70重量%、 カーボンナノチューブの配合量が0.1~15重量%で ある請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が10~10,000である請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリア 10 ミド、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンス ニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンス ルフィド、液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレン ド物からなる群から選ばれる一種以上である請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィ ドまたは液晶ポリエステルである請求項1~3のいずれ かに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品。

【請求項8】 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長 (L)と繊維径(d)との比(L/d)が5~5,00 0である請求項7に記載の成形品。

【請求項9】 請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレーター。

【請求項10】 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が5~5,000である請求項9に記載の燃料電池用セバレーター。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維およびカーボンナノチューブを含有する熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。更に詳しくは、炭素繊維およびカーボンナノチューブを含有する導電性お 40よび成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、炭酸ガス排出問題に対応するために石油資源から得ていたエネルギーを石油資源に依らない方法でエネルギーを供給する方法が検討されている。その一つに燃料電池があり、燃料電池車用電源や一般家庭用電源への普及を目指して開発が盛んに行われている。

【0003】燃料電池の各セルは、反応を司る電解質、

電解質を挟む1対の電極、電極に接触して電極からの集電を行うと共にガス流路、冷却水路を供給するセパレーターから形成されている。

【0004】このうち、セパレーターは電極からの集電機能を有するために高度な導電性が必要である。また、両面に燃料ガス流路および冷却水流路を形成するため、ガスバリア性、強度、耐腐食性などが要求される。更にガス流路および冷却水流路を形成する必要があり、優れた成形性が要求される。

10 【0005】従来の方法としては、膨張黒鉛粒子を加圧して予備シートを形成させた後、ガス流路や冷却水流路の付いた最終形状の金型で加圧して作製する方法(特開平10-125337号公報)、金属セパレーター表面に貴金属マトリックス中にフッ素樹脂またはフッ化黒鉛粒子が共析、分散された貴金属複合メッキ被膜を形成する方法(特開2000-36309号公報)、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂に多量の黒鉛を配合し、プレス成形により成形する方法(特開平10-334927号公報)、微細な空隙部を有する金属材料の空隙部に20 導電性樹脂材料を緻密に充填する方法(特開2000-67882号公報)、液晶ポリマーに黒鉛系炭素材を多量に配合する方法(特開2000-17179号公報)などが考案されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特 開平10-125337号公報に記載されている方法で は細かいガス流路、冷却水流路を金型形状どおりに忠実 に形成するととが困難な上に撥水性、強度が不足するた めに高分子化合物の塗布、含浸等が必要になるという問 題点がある。また、前記特開2000-36309号公 報に記載されている方法では主材として金属を用いてい るために重量が大きくなること、また貴金属をベースと する材料の被膜を形成させることからコストが高くなる 上に工程が複雑となり、現実的ではない。更に前記特開 平10-334927号公報に記載されている方法では 多量の黒鉛を配合した熱硬化性樹脂のプレス成形では細 かいガス流路、冷却水流路を金型形状どおりに忠実に形 成することが困難な上に、成形時間が長く、生産性に劣 るという問題点がある。前記特開2000-67882 号公報に記載されている方法では金属材料を使用してい るために錆の発生やイオンの溶出により出力が低下した り、耐久性が低下するという問題点があった。前記特開 2000-17179号公報に記載されている方法では 高度な導電性を付与することはできるものの材料強度が 低い上に流動性に劣り、生産性に劣るという問題点がが

【0007】このように従来の材料・方法では導電性、 ガスパリア性、強度、耐腐食性に優れたセパレーターを 効率良く、安価に製造するための材料や方法が見出され 50 ていなかった。

【0008】そこで本発明ではこのような用途に適して おり、ガスバリア性、強度、耐腐食性、成形性に優れた 材料および成形品を提供することを課題とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記 の課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に 炭素繊維とカーボンナノチューブを併用して配合すると とにより、熱可塑性樹脂の成形性を損なうことなく高強 度化でき、かつ高度な導電性を付与し得ることを見出 し、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、

- 1. 炭素繊維及びカーボンナノチューブを含有する熱可 塑性樹脂組成物、
- 2. 炭素繊維の配合量が10~70重量%、カーボンナ ノチューブの配合量が0.1~15重量%である前記1 記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 3. 炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との 比(L/d)が10~10,000である前記1または 2 記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 4. 熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリアミド、ポリ アセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキ シド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、 液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテル エーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホ ン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレンド物から なる群から選ばれる一種以上である前記1~3のいずれ かに記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 5. 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドまたは液 晶ポリエステルである前記1~3のいずれかに記載の熱 可塑性樹脂組成物、
- 6. 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである前 記1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 7. 前記1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 を成形して得られる成形品、
- 8. 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径 (d) との比(L/d) が5~5,000である前記7 に記載の成形品、
- 9. 前記1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 を成形して得られる燃料電池用セパレーター、
- 10. 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維 径(d)との比(L/d)が5~5,000である前記 9 に記載の燃料電池用セパレーターを提供するものであ る。

[0011]

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。 【0012】本発明で使用される炭素繊維はポリアクリ ル繊維を原料とするPAN系炭素繊維、石油精製時の残 さであるビッチを原料とするビッチ系炭素繊維のいずれ も使用できる。

は特に制限は無いが、通常1~30μmであり、好まし くは3~20 μ mであり、更に好ましくは5~15 μ m である。

【0014】本発明で使用される炭素繊維の長さには特 に制限は無い。長い方が機械特性、導電性にとっては有 利に作用するが、成形時の流動性の点では繊維は短い方 が有利である。要求される導電性および成形性との兼ね 合いから適宜選択すれば良い。通常押出機によるコンバ ウンドや射出成形等の成形工程によって、繊維は破損す る。このため、成形前のペレット中のガラス繊維及び炭 素繊維の繊維長及び繊維径としては、数平均繊維長

(L) と繊維径(d) の比(L/d) が10~10, 0 00の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは10 ~8,000である。また、成形品中におけるL/dと しては、5~5,000の範囲にあることが好ましく、 更に好ましくは10~3,000である。

【0015】L/dが上記範囲であると、機械物性、導 電性に優れる一方、成形時の流動性にも優れ、繊維同士 が絡み合いにくく、分散が良好となる。

【0016】なお、上記の数平均繊維長はペレットまた は成形品を450℃×5時間、アルゴンガス雰囲気下に おいて熱分解させて残った灰分から、1、000本の織 維について顕微鏡観察により測定した値から算出した値 である。

【0017】本発明で使用される炭素繊維はチョップド 繊維として押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなど でカーボンナノチューブと熱可塑性樹脂と共に溶融混練 しても良いし、ブルトルージョン法のように炭素繊維の 単繊維または繊維束を溶融した熱可塑性樹脂に含浸させ ながら引き取ったものをカーボンナノチューブと熱可塑 性樹脂と共に溶融混練しても良い。あるいはスクリュー 及び/またはシリンダーの少なくとも 1 部を表面異形加 工した開繊・繊維長制御機構部を有する押出機を使用 し、この押出機に熱可塑性樹脂を供給して溶融させ、溶 融樹脂中に連続状態の炭素繊維を供給して上記開繊・繊 維長制御機構部で開繊・切断し、溶融樹脂中に均一分散 させ、押出機から押出したものをカーボンナノチューブ と熱可塑性樹脂と共に溶融混練しても良い。この方法で は単繊維を集束したロービングが好ましく用いられる。 集束本数は特に限定されず、単繊維のモノフィラメント を10~50000本集束したものが作業性の面で好ま しく用いられる。この方法で用いられる押出機は、連続 状態の繊維を開繊し、繊維長さを制御するようにスクリ ュー及び/又はシリンダーを加工した単軸または多軸の スクリュー式押出機であって、その内部に連続した繊維 状強化材の開繊度や繊維長の制御機構部を有するもので ある。

【0018】本発明の樹脂組成物に配合される炭素繊維 の重量には特に制限は無いが、成形時の流動性、得られ 【0013】本発明で使用される炭素繊維の径について 50 る成形品の比重及び強度、導電性の観点から樹脂組成物

全体の $10\sim70$ 重量%であるととが好ましい。より好ましくは $15\sim70$ 重量%、更に好ましくは $20\sim65$ 重量%である。

【0019】本発明で使用されるカーボンナノチューブは、炭素六角網面が円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入れ子状に配置された多層構造をした材料のことである。単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また部分的にカーボンナノチューブの構造を有している炭素材料も使用で10きる。また、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

【0020】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極間にアーク放電を発生させ、放電用電極の陰極表面に成長させる方法、シリコンカーバイドにレーザービームを照射して加熱・昇華させる方法、遷移金属系触媒を用いて炭化水素を還元雰囲気下の気相で炭化する方法などによって製造することができる。製造方法の違いによって得られてくるカーボンナノチューブのサイズや形態は変20わって来るが、いずれの形態のものも使用できる。

【0021】本発明の樹脂組成物に配合されるカーボンナノチューブの重量には特に制限は無いが、成形時の流動性、得られる成形品の比重及び強度、導電性の観点から樹脂組成物全体の0、1~15重量%であることが好ましい。より好ましくは0、5~10重量%、更に好ましくは1~8重量%である。

【0022】本発明で使用される熱可塑性樹脂の種類には特に制限は無いが、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレンド物からなる群から選ばれる一種が好ましく用いられる。これらの中でも流動性の面からポリフェニレンスルフィドおよび液晶ポリエステルが特に好ましい。

【0023】本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体であり、その含有量は耐熱性の面から70モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。繰り返し単位(1)の含有量が70モル%未満の場合には耐熱性および剛性が低下する傾向が見られる。一般式

- (1)以外の繰り返し単位としては、一般式(2)~
- (8)で表される構造単位が用いられる。

[0024]

【化1】

[0025] [化2]

[0026]

[123]

[0027]

【化4】

[0028]

【化5】

[0029]

【化6】

[0030]

【化7】

[0031]

[1£8]

【0032】本発明で用いるポリフェニレンスルフィド 樹脂としては、長さ31.75mm、径2.10mmの オリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定し た時のメルトフローレイト(以下MFRと略す)が50 40 ~200g/minであるものが好ましい。更に好まし くは50~150g/10min、とりわけ70~15 0g/10minが好ましい。

【0033】また、本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分は、450~500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残さ量で0.30重量%以下であることが好ましい。更に好ましくは0.25重量%以下、とりわけ0.22重量%以下が好ましい。

【0034】とのようなポリフェニレンスルフィド樹脂 50 は公知の方法、例えば特公昭45-3368号公報、特

В

公昭52-12240号公報、特開昭61-7332号 公報に記載されている方法を用いて製造することができ る。本発明においては、前記公報に記載されている方法 で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を空気中加熱 により架橋・髙分子量化、窒素などのガス雰囲気下ある いは減圧下での熱処理、有機溶剤・熱水・酸性水溶液・ アルカリ性水溶液などによる洗浄を施した上で使用して も良い。特に有機溶剤で洗浄すると低分子量成分が除去 されるため、溶融成形時のガス発生、金型腐蝕は低減さ れる。その場合の有機溶剤としては、N-メチルピロリ ドン、N、N'ージメチルホルムアミド、N、N'ージ メチルアセトアミド、1、3-ジメチルイミダゾリジノ ン、ヘキサメチルホスホンアミド、ピペラジノンなどの 含窒素溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホ ン、スルホランなどのスルホン系溶剤、アセトン、メチ ルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなど のケトン系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテ ル、ジプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラ ヒドロフランなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、メ チレンジクロリド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、 ジクロロエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶 剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノー ル、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレング リコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコールなどのアルコール系溶剤、フェノール、クレゾ ールなどのフェノール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キ シレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサ ン、シクロヘキサン、ヘブタン、オクタンなどの飽和炭 化水素系溶剤などが挙げられる。

٠,

【0035】また、酸性水溶液、アルカリ性水溶液につ 30いては、ポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用の無いものであれば特に制限は無く、酢酸、塩酸、硫酸、燐酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、各種水酸化アルカリ水溶液などが用いられる。

【0036】また、酸無水物、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基を有する化合物で処理しても良い。 【0037】本発明で用いられる液晶ポリエステルは芳

香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、脂肪 族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位から選ばれる 構造単位からなる。芳香族オキシカルボニル単位の具体 例としてはp-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシー 2-ナフトエ酸から生成する構造単位、芳香族ジオキシ 単位の具体例としては4、4'-ジヒドロキシジフェニ ル、ヒドロキノン、3、3′、5、5′-テトラメチル -4, 4'-ジヒドロキシピフェニル、t-ブチルヒド ロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキ 10 シナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4。 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから生成する構 造単位、脂肪族ジオキシ単位の具体例としてはエチレン グリコール、プロピレングリコールから生成する構造単 位、芳香族ジカルボニル単位の具体例としてはテレフタ ル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン 酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス (2-クロロフェノキシ) エタン-4, 4' -ジカルボ ン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から 20 生成する構造単位が挙げられる。

【0038】好ましい液晶ポリエステルは、構造単位 (9)、(10)、(11)からなる液晶ポリエステル である。

[0039]

【化9】

[0040]

【化10】

$$-o-R1-o-$$
 (10)

[0041]

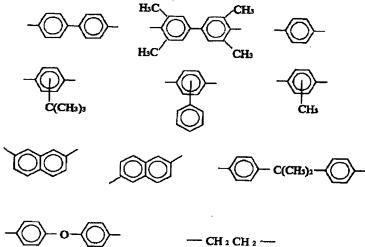
【化11】

$$-co-R2-co-$$
 (11)

【0042】ただし、式中R1は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。

[0043]

【化12】



【0044】また式中R2は次の化学構造から選ばれた 1種以上を表す。ただし、Xは水素原子またはハロゲン 原子を表す。

* [0045] 【化13】

【0046】上記構造単位のうち、(10) については R1が4, 4' -ビフェニレン、1, 4 -フェニレン、 ジメチレンであるものが好ましく、(11)については R2が1, 4-フェニレン、2, 6-ナフタレンである ものが好ましい。

【0047】本発明で好ましく用いられる液晶ポリエス テルは上記の如く構造単位(9)、(10)、(11) からなる共重合体である。その共重合組成は任意に選ぶ ことができるが、次のような組成が好ましい。

【0048】上記構造単位(9)及び(10)の合計は 構造単位(9)、(10) および(11) の合計に対し て30~95mo1%が好ましく、40~90mo1% がより好ましい。また、構造単位(11)は構造単位 (9)、(10) および(11) の合計に対して70~ 5mo1%が好ましく、60~10mo1%がより好ま しい。また、構造単位(9)の構造単位(10)に対す るmol比[(9)]/[(10)]は75/25~9 5/5であることが好ましく、より好ましくは78/2 2~93/7である。また、構造単位(11)は構造単

とで実質的に等モルとは、末端を除くポリマー主鎖を構 成する構造単位が等モルであるが、末端を構成する構造 単位としては必ずしも等モルとは限らないことを意味す る。

【0049】本発明で好ましく用いられる上記液晶ポリ エステルは上記構造単位(9)~(11)を構成する成 分以外に、3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン 酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン 40 ジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレ フタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロロヒドロキノ ン、3,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジ ヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキ シジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベン ゾフェノンなどのジフェノール、1,2-プロパンジオ ール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオ ール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコ ール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪 族または脂環式ジオール、m-ヒドロキシ安息香酸、

位(10)と実質的に等モルであることが好ましい。こ 50 2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシ

カルボン酸などを液晶性を損なわない範囲で共重合せし めることができる。

11

: `

【0050】液晶ポリエステル樹脂の対数粘度には特に 制限は無いが、ペンタフルオロフェノール中、〇.1g /d L 濃度、60℃で測定した値が0.5~15dL/ gであることが好ましく、1~10dL/gであること が特に好ましい。

【0051】また、液晶ポリエステルの溶融粘度には特 に制限は無いが、流動性の面から融点+10℃の温度、 ずり速度1,000sec-1での値が0.5~200P a·secであることが好ましく、0.5~100Pa ・secであることが好ましい。なお、ことで言う融点 (Tm)とは示差走査熱量測定において、室温から20 ℃/分の昇温条件で測定した時に観測される吸熱ピーク 温度(Tm1)を観測後、Tm1+20℃の温度で5分 間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで冷却し た後、再度20℃/分の昇温条件で昇温した時に観測さ れる吸熱ビーク温度(Tm2)のことを指す。

【0052】液晶ポリエステルの製造方法には特に制限 が無く、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造 20 することができる。例えば次のような方法で製造でき る。

(1) p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシカルボニル 単位形成性成分を除く成分から得られたポリエステルと p-ヒドロキシ安息香酸とを乾燥窒素気流下で加熱溶融 し、アシドリシス反応によって共重合ポリエステルフラ グメントを生成させ、次いで減圧・増粘させる方法。

(2) p-アセトキシ安息香酸および4, 4'-ジアセ トキシジフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族 ジヒドロキシ化合物のジアシル化物と2.6-ナフタレ ンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳 香族ジカルボン酸から脱酢酸縮重合反応させる方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒド ロキシジフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロ キシ化合物と2、6-ナフタレンシカルボン酸、テレフ タル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水 酢酸を反応させてフェノール性水酸基をアシル化した 後、脱酢酸重縮合反応する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル及び 4, 4'ージヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなど 40 のジフェノールと2,6-ナフタレンジカルボン酸、テ レフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の ジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により 液晶ポリエステルを製造する方法。

(5) p-ヒドロキシ安息香酸および2、6-ナフタレ ンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳 香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを 反応させてそれぞれシフェニルエステルとした後、4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジ ポリエステルを製造する方法。

(6) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル あるいはそのオリゴマーまたはビス (β-ヒドロキシェ チル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス (β-ヒドロキシエチル) エステルの存在下で上記

(2) または(3) の方法により液晶ポリエステルを製 造する方法。

【0053】液晶ポリエステルの重縮合反応は無触媒で も進行するが、酢酸第1錫、テトラブチルチタネート、 酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金 属マグネシウムなどの金属化合物を使用することができ

【0054】本発明で用いられる樹脂組成物には、本発 明の効果を損なわない範囲で、ガラス繊維、チタン酸カ リウムウィスカ、酸化亜鉛ウィスカ、硼酸アルミニウム ウィスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊 維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金 属繊維などの繊維状充填剤、ワラステナイト、ゼオライ ト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフ ィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミ ナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化 マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄 などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ ム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バ リウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カル シウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビ ーズ、ガラスフレーク、セラミックビーズ、窒化ホウ 素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げ られ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充 30 填剤を2種類以上併用することも可能である。また、よ り優れた機械的強度を得る目的でこれら繊維状/非繊維 状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合 物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エ ポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用 してもかまわない。

【0055】さらに、本発明の樹脂組成物には、タル ク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテル ケトンなどの結晶核剤、次亜リン酸塩などの着色防止 剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸 化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、染料や顔料 などの着色剤、帯電防止剤などの添加剤を添加すること ができる。

【0056】本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限 は無い。炭素繊維、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹 脂、その他成分を一括してドライブレンドした後、押出 機、ニーダー、パンパリーミキサーなどで溶融混練して も良いし、予め熱可塑性樹脂と炭素繊維を溶融押出した ペレットとカーボンナノチューブ、その他成分を溶融混 棟しても良い。あるいはブルトルージョン法で製造した フェノールを加え、脱フェノール重縮合反応により液晶 50 炭素繊維/熱可塑性樹脂ペレットと予め熱可塑性樹脂と

カーボンナノチューブ、その他成分を溶融混練したペレ ットを更に溶融混練しても良い。

【0057】本発明の成形品の製造方法に特に制限は無 く、射出成形、射出圧縮成形、プレス成形などを用いる ことができるが、生産効率の観点から射出成形が好まし い。炭素繊維、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹脂、 その他成分を一括してドライブレンドした後、そのまま 射出成形しても良いし、一旦全成分を溶融押出してペレ タイズしてから射出成形しても良い。あるいはプルトル ージョン法で製造した炭素繊維/熱可塑性樹脂ペレット 10 と予め熱可塑性樹脂とカーボンナノチューブ、その他成 分を溶融混練したペレットをドライブレンドしてそのま ま射出成形しても良いし、両ペレットを一旦溶融押出し てベレタイズしてから射出成形しても良い。

[0058]

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に 説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定される ものではない。

【0059】以下の実施例においてポリフェニレンスル 出成形機にて、シリンダー温度:320℃、金型温度: 140℃、射出速度:75%、射出圧力:充填下限圧力 + 1 0 kg/cm² (G)の設定条件で射出成形することにより 作成した。

【0060】また、液晶ポリエステル系材料の評価用試 験片は、東芝機械IS80型射出成形機にて、シリンダ 一温度:345℃、金型温度:120℃、射出速度:7 5%、射出圧力: 充填下限圧力+10 kg/cm² (G)の設定 条件で射出成形することにより作成した。

【0061】以下の実施例において、機械特性、ガス透 30 過性、体積固有抵抗の評価は次の方法により行った。 引張特性:ASTM D638に従って測定した。 曲げ特性:ASTM D790に従って測定した。 アイゾット衝撃強度:ASTM D256に従って測定 した。

ガス透過性:水素ガスについては1mm厚みの試験片を 使用し、JIS K7126に記載されているA法(差 圧法) に従って23℃、絶乾状態で測定した。また、水 蒸気については25μm厚みの試験片を使用し、JIS

Z0208に従って40℃、90%RHで測定した。 体積固有抵抗:ASTM D257に従って測定した。 数平均繊維長(L)、繊維径(d):ベレットまたは成 形品を450℃×5時間、アルゴンガス雰囲気下におい て熱分解させて残った灰分から、1,000本の繊維に ついて顕微鏡観察により測定して算出した。

【0062】[参考例1] ポリフェニレンスルフィド 樹脂の製造

攪拌機付きオートクレーブに水硫化ナトリウム水溶液 4. 67 kg (水硫化ナトリウム25モル)、50%水

らびにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略 す。)8 kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水 3.8 kgを含む留出水4.1 Lを除去した。残留混合 物に1, 4-ジクロロベンゼン3. 75 kg(25. 5 モル) ならびにNMP2kgを加えて230℃で1時間 加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90°C、p H4の酢酸水溶液25L中に投入し、1時間攪拌した。 ポリフェニレンスルフィド樹脂を濾過し、濾液のpHが 7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80 ℃で24時間真空乾燥した。長さ31.75mm、径 2. 10 mmのオリフィスを用い、温度316°C、荷重 20gで測定した時のメルトフローレイト (MFR) は 87g/min、450~500 ℃で炭化させた後、5 38℃で6時間灰化させた時の灰分残さ量は0.19重 量%であった。

14

【0063】[参考例2] 液晶ポリエステル樹脂の製 造

p-ヒドロキシ安息香酸995重量部、4,4'-ジヒ ドロキシジフェニル126重量部、テレフタル酸112 フィド系材料の評価用試験片は、東芝機械IS80型射 20 重量部、固有粘度が0.61dL/gのポリエチレンテ レフタレート216重量部及び無水酢酸969重量部を 攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行 った。芳香族オキシカルボニル単位80mo1%、芳香 族ジオキシ単位7.5mo1%、エチレンオキシ単位1 2.5mo1%からなり、融点(Tm)314℃、0. 5mmφ×10mmのオリフィスを用い、温度324 °C、ずり速度1,000sec-1で測定した時の溶融粘 度が13Pa・secのペレットを得た。

【0064】[参考例3]径7mm、長さ48mmのグ ラファイト製スティックに、先端から中心軸に沿って径 3mm、深さ29mmの穴を開け、この穴にロジウム: 白金:グラファイト=5:5:2の混合粉末を詰めてカ ーボンナノチューブ製造用陽極を作成した。一方、9 9.998%純度のグラファイトからなる径14mm、 長さ31mmの陰極を作成した。これらの電極を真空チ ャンバーの中に設置し、純度99.9%のヘリウムガス でチャンバー内部を置換し、直流アーク放電を行った。 陽極と陰極の間隔を常に1~2mmに制御し、圧力60 Otorr、電流70Aで放電を行った。陰極上に生成 したカーボンナノチューブを取り出した。内径5 nm、 40 外径10nm、長さ1~10μmの単層及び複層のグラ ファイト層からなるカーボンナノチューブが得られた。 【0065】 [実施例1~8] 参考例1、参考例2で製 造したポリフェニレンスルフィド樹脂及び液晶ポリエス テル樹脂に直径7μπのΡΑΝ系炭素繊維(東レ製"ト レカ" T300)を数平均長さ6mmに切断したチョッ プド繊維及び参考例3で製造したカーボンナノチューブ を表1に示す比率で配合し、30mm φの2軸押出機を 用いてポリフェニレンスルフィド樹脂の場合は樹脂温度 酸化ナトリウム2kg(水酸化ナトリウム25モル)な 50 320℃、液晶ポリエステル樹脂の場合には樹脂温度3

15

40℃で、スクリュー回転数150rpmで溶融混練 し、樹脂組成物のペレットを製造した。とのペレットを 用いて射出成形により各種試験片を作製した。各種特性*

*の評価結果を表1に示す。

[0066]

【表1】

表1

実施例	実施例 1 30	実施例 2	実施例 3 30	実施例 4	実施例 5 15	実施例 6 15	实施例 7 50	実施例 8	
炭素雑能 (w1%)									
カーギンナノチューブ	(wt%)	0.5	1	3	5	10	14	0.5	1
熱可塑性樹脂 *1 (種類)		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	LCP
	(wt%)	69.5	69	67	65	75	71	49.5	69
引張強度	(MPa)	215	213	188	156	121	109	205	145
引强破断仲底	(%)	24	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2	2.1	2.3
曲げ強度	(MPa)	259	251	216	182	142	128	291	192
曲げ弾性率	(GPa)	20.1	19.4	17.3	16.1	11.4	10.2	22.6	22.1
アイゾット衝撃値 (Vノガ	·) (J/m)	67	54	45	42	34	32	80	71
水素ガス透過性 (cm ² /m ² ·atm·24h)	28	27	25	23	32	28	18	15
水蒸気透過性(cm */m * -atm-24h)	0.29	0.28	0.25	0.24	0.33	0.27	0.19	0.15
数平均纖維長/平均纖維	径 (ペット)	71	70	71	72	71	70	73	71
	(成形品)	42	42	43	42	41	42	43	41
体積固有抵抗	(Q -cm)	0.2	0.1	0.09	0.08	0.08	0.07	0.03	0.05

^{*1} PPS:ポリフェニレンスルフィド樹脂、 LCP:液晶ポリエステル樹脂

【0067】実施例1~8より本発明の組成物は機械的 特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能 な材料であることがわかる。

【0068】実施例1~4より、炭素繊維の配合量を3 0wt%に固定し、カーボンナノチューブ量を増量する 30 と機械的特性が若干低下し、導電性が若干上昇すること がわかる。

【0069】実施例5~7より、炭素繊維とカーボンナ ノチューブの配合量を大きく変えても機械的特性、ガス バリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能な材料が得 られるが、カーボンナノチューブを多量に配合しても導 電性の大幅な向上は見られず、機械的特性は低下する傾向が見られる。

【0070】実施例8より、マトリックス樹脂を変えても機械的特性、ガスパリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能な材料が得られることがわかる。

【0071】 [比較例1~2] 各成分の配合比率を表2 のようにする以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を 製造した。配合比率および特性評価結果を表2に示す。

[0072]

【表2】

₩2

17

比较例	比較例 1	比較例 2	比較例 8	比較例4
炭素繊維 (wis	6) 30	-	星針 76.8	ピッチ系炭素繊維 5
カーポンナノチューブ (WI9	6) -	3	硬化剤 4	無鉛 25 膨張性黒鉛 50
熱可塑性樹脂 +1 (種類	PPS	PPS	エポキシ鬱脂	-
(wi%)	70	97	19.2	20
引張強度 (MP	223	85	50	20
引張破断伸度 (%	2.5	13.2	1.3	0.9
曲げ強度 (MPa	267	142	111	27
曲げ弾性率 (GPa) 20.2	3.7	4.1	2.1
アイゾット衝撃値 (V ノッチ) (J/m) 68	45	44	4.1
水素ガス透過性 (cm ¹ /m ² atm·2	4h) 28	46	53	52
水蒸気透過性 (cm ½/m ½-atm-2	4h) 0.28	0.48	0.88	 0.86
数平均繊維長/平均繊維径 (ペップ)) 70	-	_	_
(成形品) 42	_	_	
体積固有抵抗 (Ω-cm) 149	1 × 10 °	0.09	0.07

*! PPS:ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP:液晶ポリエステル樹脂

【0073】比較例1~2より、カーボンナノチューブ 又は炭素繊維の一方が欠けると機械的特性、ガスバリア 性、導電性、射出成形性のすべてを満足する材料が得ら れないことがわかる。

【0074】[実施例9]実施例3で製造した組成物を用い、図1に示す形状の金型を使用して樹脂温度320℃、金型温度150℃、冷却時間20秒で連続射出成形を行った。連続1,000ショットを越えても不良の無い成形品が安定して得られた。図1は、燃料電池セパレーター用に水素ガス、酸素ガスまたは空気の流路を形成させた平板であり、サイズ66mm×84mm、厚み3mmである。当該平板には、ガス流路入り口A、ガス流路出口Bおよびガス流路Cが備えられている。また、ガス流路の幅は2.5mm、深さは2mmである。

【0075】 [比較例3] 炭素粉末として粒径110μm以上かつ160μm以下の黒鉛粉末をエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製 "エピコート" 807) に20:80重量部の比率で混合し、次いで硬化剤(油化シェルエポキシ製 "エピキュア" IBMI12を4部添加して混合脱泡した。次いでこの材料を用い、温度150℃、圧力10MPaで45分間ブレス成形して各種評価試験片を作成した。更に成形後に150℃で6時間キュアした後、物性を評価した。結果を表2に示す。

【0076】表2からわかるように、導電性には優れるものの、機械的特性に劣ることがわかる。

【0077】[比較例4]比較例3で調製した材料を用い、図1に示す形状の平板のプレス金型を使用して温度 150℃、圧力10MPa、プレス時間45分で連続し てプレス成形を行った。未充填、離型時破損などが発生 し、10ショットを越える連続プレス成形が出来なかっ た。

【0078】 [比較例5] 参考例2で製造した液晶ポリエステル樹脂に膨張性黒鉛(住金ケミカル社製膨張性黒鉛TEG 80 LTE-U)、カーボンブラック(ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックEC)、ピッチ系炭素繊維(三菱化学製ダイアリードK223QG)を表2に示す割合で配合し、溶融押出した。得られたペレットを用いて射出成形を試みたが成形できなかった。また、温度340℃、圧力10MPaで溶融プレス成形を行って各種評価試験片を作成し、物性を評価した。結果を表2に示す。表2からわかるように、導電性には優れるものの機械的特性に劣ることがわかる。

[0079]

【発明の効果】本発明を用いることにより、従来の方法では得られなかった成形性に優れかつ高度な導電性を有する樹脂組成物および成形品を得ることができる。また本発明の樹脂組成物より優れた燃料電池セパレーターを得ることができる。

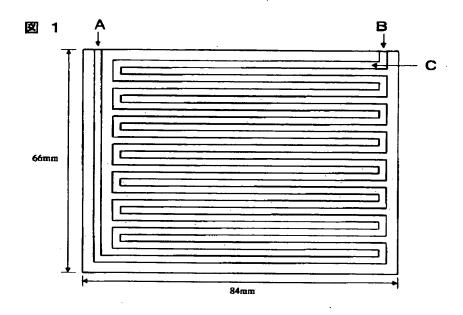
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9、比較例4で使用した平板の平面構造 図である。

【符号の説明】

A: ガス流路入り口 B: ガス流路出口 C: ガス流路

[図1]



フロントページの続き

(51)Int.Cl.' H 0 1 M 8/02 // B 2 9 K 83:00 105:12 識別記号

B29L 31:00

FΙ

H 0 1 M 8/02 B29K 83:00 105:12 B29L 31:00

テーマコート: (参考)

В

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA43 AA62 AB03 AD01 AD06 AD07 AE15 AF08 AF37 AH15 BA01 BB05 BC03 4F206 AA24 AA34 AB18 AB25 AC07 AE03 JA07 JF02 4J002 AA011 BB001 CB001 CF001 CG001 CH071 CH091 CL001 CM041 CN011 CN031 DA016 FA046 FA116 FD010 FD116 GQ02 5H026 AA02 CC03 EE05 EE18 HH01

HH03 HH05

THIS PAGE BLACK (USPTO)